

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR2005/000631

International filing date: 07 March 2005 (07.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR  
Number: 10-2004-0016604  
Filing date: 11 March 2004 (11.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 October 2006 (04.10.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

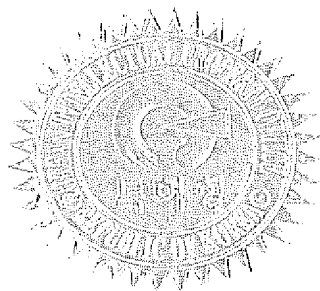
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2004-0016604  
Application Number

출원년월일 : 2004년 03월 11일  
Date of Application MAR 11, 2004

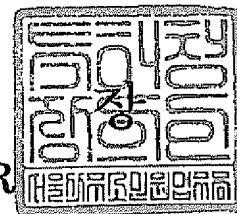
출원인 : 에스케이 주식회사  
Applicant(s) SK CORPORATION



2005 년 03 월 07 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2004.03.11
【발명의 명칭】	에틸렌 중합용 촉매의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for preparing ethylene polymerization catalysts
【출원인】	
【명칭】	에스케이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-002981-1
【대리인】	
【명칭】	청운특허법인
【대리인코드】	9-2002-100001-8
【지정된변리사】	이철, 이인실, 최재승, 신한철
【포괄위임등록번호】	2002-065078-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	옥명안
【성명의 영문표기】	OK, Myung Ahn
【주민등록번호】	600507-1912319
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 385-28
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신대호
【성명의 영문표기】	SHIN, Dae Ho
【주민등록번호】	630721-1247317
【우편번호】	305-761

**【주소】** 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 304동 1303호  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 한정석  
**【성명의 영문표기】** HAHN, Jong Sok  
**【주민등록번호】** 660125-1011511  
**【우편번호】** 305-761  
**【주소】** 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 211동 1702호  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 이말우  
**【성명의 영문표기】** LEE, MaI Woo  
**【주민등록번호】** 621201-1851112  
**【우편번호】** 302-775  
**【주소】** 대전광역시 서구 둔산동 수정타운아파트 2동 1306호  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 류승웅  
**【성명의 영문표기】** RYU, Seoung Woong  
**【주민등록번호】** 660816-1918516  
**【우편번호】** 305-729  
**【주소】** 대전광역시 유성구 전민동 청구나라아파트 103동 1006호  
**【국적】** KR  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대  
리인 청운특허법  
인 (인)

**【수수료】**

<b>【기본출원료】</b>	25	면	38,000	원
<b>【가산출원료】</b>	0	면	0	원
<b>【우선권주장료】</b>	0	건	0	원
<b>【심사청구료】</b>	0	항	0	원
<b>【합계】</b>	38,000	원		

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 마그네슘할라이드, 알코올, 유기마그네슘 화합물, 알킬할라이드 또는 할로겐화실란 화합물의 반응생성물로 생성되는 고체성분에 티타늄화합물과 전자공여체를 담지시켜 고밀도 또는 중밀도 에틸렌 중합체 제조용 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매는 중밀도 폴리에틸렌의 슬러리 중합 공정시 일반적인 지글러-나타 촉매를 사용하는 경우에 비하여, 촉매입자의 형성을 고르게 하여 중합체입자의 모양이 균일함에 따라 벌크밀도가 높아질 뿐만 아니라, 용매에 의한 용출성분의 양을 현저히 감소시키고 중합체 입자들의 뭉침현상 등을 방지할 수 있는 장점이 있다.

### 【색인어】

폴리에틸렌, 에틸렌중합, 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합, 담지촉매, 유기마그네슘, 알킬할라이드, 할로겐화실란, 전자공여체

## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

에틸렌 중합용 촉매의 제조방법 {Method for preparing ethylene polymerization catalysts}

### 【발명의 상세한 설명】

### 【발명의 목적】

### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 슬러리 상태의 중합공정에서 조촉매 성분과 함께 사용하여 에틸렌 단독중합 또는 에틸렌과 탄소수 3 내지 8인  $\alpha$ -올레핀의 공중합을 통해서 밀도 0.935 이상의 고밀도 및 중밀도 폴리에틸렌을 고수율로 제조할 수 있는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

<2> 기상 또는 용액 중합공정에서는 밀도범위 0.930~0.945g/cc 영역의 중밀도 폴리에틸렌은 물론 밀도범위 0.920~0.930g/cc의 저밀도 폴리에틸렌도 비교적 용이하게 제조할 수 있으나, 지방족 탄화수소를 중합매체로 사용하는 슬러리 중합공정에서는 일반적인 지글러-나타 촉매를 사용하여 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀을 공중합 할 경우에는 공단량체 함량의 증가에 따라 중합용매에 추출, 용해되는 왁스성분이 급격히 증가하고 중합체입자의 뭉침현상으로 인한 공정라인의 막힘 현상 등이 발생하기 때문에 밀도 0.945g/cc 이하의 중밀도 폴리에틸렌 제품을 생산하는 데에는 한계가

있다. 또한 종래의 일반적인 지글러-나타 촉매는 촉매입자 형성이 고르지 않아 이로부터 제조되는 중합체 입자의 모양 역시 불균일하게 만들어져 벌크밀도가 낮은 결과를 초래한다.

<3> 일반적으로 에틸렌 중합의 상업공정에서는 주기율표상의 IV B 내지 VI B족의 전이금속 화합물로 이루어지는 주촉매 성분과 유기알루미늄 화합물로 이루어지는 조촉매 성분으로 구성되는 소위 지글러-나타 촉매가 주로 사용되고 있다. 에틸렌 중합에 고효성인 촉매를 얻기 위하여는 사염화티탄과 같은 전이금속 할라이드 화합물을 염화마그네슘에 담지시키는 방법이 공통적으로 사용되고 있다.

<4> 예를 들면, 미국특허 제4,347,158호에는 염화마그네슘을 사염화티탄과 함께 불밀 또는 진동밀시켜 제조하는 방법이 소개되어 있으며, 염화마그네슘을 알코올에 용해시킨 다음 다량의 사염화티탄 중에서 반응시켜 재침전시키는 방법들이 미국특허 제4,071,674호, 제4,315,874호, 제4,399,054호 등에 보고되어 있다.

<5> 그러나, 상기의 방법으로 제조된 촉매를 슬러리 중합공정에 적용하여 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하는 경우, 촉매입자 형성이 고르지 않아 중합체 입자의 모양이 불균일하여 벌크밀도가 낮은 뿐만 아니라, 사용용매에 추출되는 가용성분이 다량으로 생성되기 때문에 밀도 0.945g/cc 이하의 중밀도 폴리에틸렌 제품을 생산하는 데는 적합하지 않다.

<6> 일본 미쯔이 석유화학의 특허(미국특허 제4,330,649호)에는 염화마그네슘을 2-에틸헥실알코올에 용해시킨 후 다량의 사염화탄소중에서 재침전시키고 이때 전자



공여체를 첨가함으로써, 슬러리 중합공정에서 중밀도 영역의 폴리에틸렌 제품을 생산하는데 사용할 수 있는 촉매를 공지하고 있다. 이때 사용되는 전자공여체 화합물로는 벤조산에틸에스테르가 가장 일반적으로 사용되고 있다. 또한 중합체 물성 개선을 위해 촉매제조과정에 알킬프탈레이트 등의 전자공여체를 이용하는 방법이 미국특허 제 4,847,227호, 제4,970,186호, 제5,130,284호 등에 소개되어 있으며, 미국특허 제3,953,414호 및 제4,111,835호에서는 마그네슘 화합물을 분사 건조시킴으로써 구형의 담체를 만들어 촉매를 제조하는 방법들이 공지되어 있다.

<7> 그러나, 상기에 예시된 방법에 의해서도 충분한 활성과 양호한 공중합성을 제공하기 어렵고, 이러한 촉매를 제조하기 위해서는 제조과정이 복잡할 뿐 아니라 환경문제를 유발할 수 있는 사염화티탄을 다량으로 사용하여야 하는 문제가 있다.

<8> 한편, 한국 공개특허 제2002-56819호에는 전자공여체로서 인, 실란화합물을 쓰고 이를 유기마그네슘화합물과 반응하여 촉매를 만든 후 중합체 제조시 알킬할라이드화합물을 사용함으로써 촉매활성점을 전활성화시켜 분자량분포를 넓히는 기술이 소개되어 있다. 그러나, 상기 특허에 따르면, 중합용매에 추출, 용해되는 왁스 성분이 발생하고 중합체입자의 뭉침현상이 나타나 중밀도 에틸렌 공중합체 제조에는 적합하지 않은 단점이 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 본 발명에서는 이러한 종래의 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 수행한 결과, 폴리에틸렌 중합체를 제조하는데 있어서 슬러리 중합공정에 투입하여

에틸렌과  $\alpha$ -올레핀과의 공중합시 및 중합용매에 용출되는 왁스성분의 생성이 극히 적고 뭉침 현상을 유발시키지 않으면서 중밀도 영역의 폴리에틸렌을 용이하게 제조할 수 있는 촉매의 제조방법을 발견하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성하였다.

<10> 따라서, 본 발명의 목적은 에틸렌 중합에 사용되는 지글러-나타 촉매의 불균일한 활성점 중에서 특히 공단량체가 많이 포함된 저분자량의 중합체를 생성하는 활성점의 발현을 억제시켜 슬러리 중합공정에서 중밀도 폴리에틸렌을 고수율로 보다 용이하게 제조할 수 있는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법을 제공하는데 있다.

<11> 본 발명의 다른 목적은 촉매입자의 형성을 고르게 조절하여 이로부터 생성되는 중합체입자의 모양도 균일하도록 조절하여 벌크밀도가 높은 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법을 제공하는데 있다.

<12> 상기 목적 및 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법은:

<13> (a) (a1) 탄화수소 용매의 존재하에서 마그네슘할라이드를 알코올과 반응시키는 단계,

<14> (a2) 상기 (a1) 단계에서 제조된 마그네슘화합물 용액을 디알킬마그네슘과 반응시키는 단계, 및

<15> (a3) 상기 (a2) 단계에서 제조된 화합물을 알킬할라이드 또는 할로젠화실란과 반응시켜 마그네슘 착체를 제조하는 단계;

<16> (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 마그네슘 착체를 티타늄화합물과 반응시켜 티

타늄을 담지시키는 단계; 및

<17> (c) 상기 (b) 단계에서 제조된 티타늄 담체와 전자공여체를 반응시키는 단계;

<18> 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

### 【발명의 구성 및 작용】

<19> 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<20> 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 슬러리 중합공정에 투입되어 에틸렌의 단독중합 또는 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합을 통하여 고밀도 또는 중밀도의 폴리에틸렌을 고수율로 제조할 수 있는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법이 제공된다.

<21> 본 발명의 에틸렌 중합용 촉매는 염화마그네슘, 알코올, 유기마그네슘화합물, 할로겐화합물의 반응생성물로 생성되는 고체성분에 전이금속 화합물과 전자공여체를 담지시켜 얻어지는 분말형의 고체입자로 구성된다.

<22> 좀 더 상세하게는, 본 발명에 따른 에틸렌 중합용 촉매는 다음 성분들을 접촉 또는 반응시킴으로써 제조된다.

<23> [A] 마그네슘, 할로젠, 알코올, 알콕시기를 포함하는 마그네슘 착체

<24> [B] 산화상태 4가의 티타늄화합물

<25> [C] 전자공여체

<26> 본 발명에 따르면, 상기 마그네슘 착체(A)는 Mg와 Cl의 몰비 범위가 1:0.5 내지 1:2, Mg와 알콕시기(또는 알코올)의 몰비가 1:0.2 내지 1:2로 이루어지며, 그

제조방법은 마그네슘 할라이드(성분 (1))와 적정 몰비의 알코올(성분 (2))과의 착체를 형성한 후, 적정 몰비의 디알킬마그네슘(성분 (3))과 알킬할라이드 또는 할로젠화실란(성분 (4))을 반응시켜 만들어진다.

<27> 구체적으로는, 탄화수소 용매의 존재하에서 마그네슘할라이드와 알코올의 반응으로 생성된 용액을  $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$  온도범위, 바람직하게는  $0\sim 50^{\circ}\text{C}$  온도범위에서 디알킬마그네슘과 서서히 반응시킨 후에 다시 이 용액과 알킬할라이드 또는 할로젠화실란 용액을  $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$  온도범위, 바람직하게는  $0\sim 50^{\circ}\text{C}$  온도범위에서 서서히 반응시켜 제조한다. 이때, 상기 반응온도가  $-30^{\circ}\text{C}$  미만이면 반응이 충분히 이루어지지 않아 화합물 첨가의 효과를 나타내기 어렵고,  $100^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 침전성분의 생성으로 인해 균일한 촉매입자 생성을 방해하여 균일한 중합체입자를 얻을 수 없다.

<28> 상기 마그네슘 착체(A)를 생성하기 위한 성분 (1), (2), (3) 및 (4)를 좀 더 상세히 설명하면 다음과 같다.

<29> 성분 (1): 화학식  $\text{MgX}_2$ 로 표시되는 마그네슘할라이드.

<30> 여기서, X는 주기율표상 VII족의 할로젠 원소로서, Cl 또는 Br 등이 있고, 상기 마그네슘할라이드의 구체적인 예로는 무수 염화마그네슘이 적합하다. 무수 염화마그네슘은 가급적 표면적이 넓은 제품이 균일한 마그네슘-알코올 착체 형성에 유리하며, 좀 더 구체적으로는 표면적이  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상의 것을 사용하는 것이 적합하다.

<31>      성분 (2): 화학식  $R^1OH$ 로 표시되는 지방족 알코올.

<32>      여기서,  $R^1$ 은 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼이며, 상기 지방족 알코올의 구체적인 예로는 메틸알코올, 에틸알코올, 노말프로필알코올, 이소프로필알코올, 노말부틸알코올, 이소부틸알코올, 2-부틸알코올, 노말펜틸알코올, 아밀알코올, 노말헥실알코올, 노말헵틸알코올, 노말옥틸알코올, 2-에틸헥실알코올 등이 사용될 수 있으며, 좀 더 바람직하게는 메틸알코올, 에틸알코올, 2-에틸헥실알코올 등이 적합하다.

<33>      성분 (3): 화학식  $MgR^2R^3$  또는  $MgR^2R^3 \cdot (AlR^4)_3$ 로 표시되는 디알킬마그네슘.

<34>      여기서,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼이고, 상기 디알킬마그네슘의 구체적인 예로는 부틸에틸마그네슘, 디부틸마그네슘 등이 적합하다.

<35>      성분 (4): 화학식  $R^5X$ 로 표시되는 알킬할라이드 화합물(4a) 또는  $R_m^5SiX_{4-m}$ 으로 표시되는 할로겐화실란 화합물(4b).

<36>      여기서,  $R^5$ 는 탄소수 1 내지 5의 알킬 라디칼이고, X는 주기율표상 VII족의 할로겐 원소로서, Cl, Br, I 등의 할로겐 원자이고, m은 0 내지 3인 정수이다. 상기 알킬할라이드 화합물(4a)의 예로는, 클로로메탄, 클로로에탄, 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 1-클로로부탄, 2-클로로부탄, 1-클로로-2-메틸프로판, 2-클로로-

2-메틸프로판, 1-클로로펜탄, 2-클로로펜탄, 3-클로로펜탄, 1-클로로-2-메틸부탄, 1-클로로-3-메틸부탄, 2-클로로-2-메틸부탄, 2-클로로-3-메틸부탄, 2-클로로-2-메틸부탄 등이 있다. 상기의 할로젠화 실란화합물(4b)의 구체적인 예로는 테트라클로로실란, 메틸트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 에틸트리클로로실란, 디에틸디클로로실란, 트리에틸클로로실란, 프로필트리클로로실란, 디프로필트리클로로실란, 트리프로필클로로실란, 부틸클로로실란, 트리클로로실란, tert-부틸디메틸클로로실란, 펜틸클로로실란 등이 있다.

<37> 한편, 상기 티타늄화합물(B)은 화학식  $TiX_4$ (여기서, X는 주기율표상 VII족의 할로젠 원소로서 Cl 또는 Br 이거나, 또는 알콕시 라디칼로서  $OC_2H_5$ ,  $OC_3H_7$  또는  $OC_4H_9$  임)로 표시되는 산화상태 +4가의 티타늄화합물이며, 바람직하게는 사염화티탄( $TiCl_4$ )이 적합하다.

<38> 상기 전자공여체(C)는 화학식  $R^6(COO)_nR^7R^8_{n-m}$ 으로 표시되는 유기산 에스테르 화합물이며, 여기서  $R^6$ 는 탄소수 1 내지 18의 포화탄화수소, 불포화탄화수소, 지환족탄화수소 또는 방향족탄화수소이고,  $R^7$  및  $R^8$ 은 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 18의 알킬 라디칼이며, n 및 m(단,  $m \leq n$ )은 각각 서로 같거나 다르게 1 내지 2의 정수이다. 상기 유기산 에스테르 화합물의 구체적인 예로는 벤조산에틸에스테르, 디이소부틸프탈레이트 등이 있다.

<39> 본 발명의 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법은 먼저 상술한 바와 같이 제조된 마그네슘 착체[A]에 티타늄화합물[B]을 반응시켜 마그네슘화합물과 티타늄화합물의 착체를 형성한 다음, 전자공여체[C]를 첨가시키는 과정으로 구성된다.

<40> 여기서, 상기 마그네슘화합물 착체[A]에 대한 티타늄화합물[B]의 적절한 사용몰비는 1:0.5~10이며, 바람직하게는 1:1~6의 범위가 적합하다. 이때, 상기 사용몰비가 0.5 미만이면 충분한 촉매활성을 얻기 어렵고, 10을 초과하면 과량의 미반응 티타늄화합물을 회수 제거해야 하는 문제가 있다.

<41> 한편, 상기 마그네슘 착체[A]에 대한 전자공여체[C]의 사용몰비는 1:0.01~0.5이고, 바람직하게는 각각 1:0.05~0.2인 것이 좋다. 이때, 상기 사용몰비가 0.01 미만이면 에틸렌과 알파올레핀의 공중합시 다량의 용매추출성분이 생성되거나 중합체 입자의 뭉침현상 등이 발생하게 되고, 0.5를 초과하면 촉매활성이 급격히 낮아지는 문제가 있다.

<42> 전술한 바와 같이, 본 발명의 방법에 따르면, 지글러-나타 촉매의 불균일한 활성점 중에서 특히 공단량체가 많이 포함된 저분자량의 중합체를 생성하는 활성점의 발현을 억제시킴으로써, 폴리에틸렌 중합체를 제조하는데 있어서 슬러리 중합공정에 투입하여 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀과의 공중합시 및 중합용매에 용출되는 왁스성분의 생성이 극히 적고 뭉침 현상을 유발시키지 않으면서 중밀도 또는 고밀도 폴리에틸렌을 고수율로 보다 용이하게 제조할 수 있는 촉매를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매는 마그네슘알코올 착체를 티타늄화합물과 반응시키기 전에 유기마그네슘 및 알킬할라이드화합물(또는 할로젠화실란화합물)과의 반

응처리를 미리 거치게 함으로써 촉매입자의 형성을 고르게 제조하여 이를 사용하여 생성되는 중합체입자의 모양도 균일하도록 조절함으로써 벌크밀도가 높은 폴리에틸렌을 제조할 수 있다.

<43> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범주가 반드시 한정되는 것은 아니다.

<44> ※ 고체촉매성분의 조성은 다음에 설명된 방법에 의하여 분석되었다.

<45> 1. Mg, Al, Ti, Si 성분분석

<46> Mg, Al, Ti, Si의 함량분석은 ICP(Inductively Coupled Plasma) 분석으로 행하였다.

<47> 2. Cl 성분분석

<48> Cl의 분석은 이온연소크로마토그래피(Combustion Ion Chromatography)를 이용하여 실시하였다.

<49> 촉매성분을 사용하여 슬러리 중합하여 얻어지는 에틸렌-알파올레핀의 공중합체의 분석은 다음에 설명된 방법에 의하여 분석되었다.

<50> 1. 벌크밀도

<51> ASTM D 1895에 의거하여 측정하였다.

<52> 2. 용융흐름지수

<53> ASTM D 2839에 의거하여 측정하였다.

<54> 3. 밀도



<55> ASTM D 1505에 의거, 밀도구배관을 사용하여 측정하였다.

<56> 4. 헥산추출성분

<57> 제조된 공중합체를 용매가 헥산인 속슬렛장치에 투입하고 용매를 8시간동안 환류시킨 후 중합체의 무게감소량을 측정하여 분석하였다.

<58> 실시예 1

<59> 고체촉매성분(A)의 제조

<60> 내부에 여과기가 장착된 500ml 유리반응기에 교반기를 장착하고 반응기 내부를 충분히 질소로 치환한 후 잘 정제된 노말데칸 150ml와 무수염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>, Toho Titanium Co.) 7g(73.7mmol)을 투입하고 상온에서 교반시키면서 34.5ml (221mmol)의 2-에틸헥실알코올을 서서히 적하시킨다. 온도를 130℃로 올려서 고체 화합물이 용융되어 균일한 용액이 되도록 만든 후, 추가로 2시간동안 교반하면서 반응을 시킨 다음 온도를 20 내지 30℃로 낮추고 부틸에틸마그네슘(Magala, 21중량 %의 노말헵탄 용액) 49ml(73.7mmol Mg)를 30분간에 걸쳐 서서히 적하시킨 후 추가로 1시간동안 반응시켰다. 같은 온도에서 이렇게 얻어진 슬러리에 부틸클로라이드 (BuCl) 15.4ml(147.4mmol)를 가하여 1시간 반응시킨 후 온도를 낮추어 10℃로 유지 하면서 사염화티탄(TiCl<sub>4</sub>) 24ml(221mmol)를 가하여 상온에서 30분간 교반시킨 후 1시간에 걸쳐 온도를 80℃까지 올리고 벤조산에틸에스테르 1.1g(7.37mmol)을 첨가한 뒤 온도를 90℃로 올려주고 90℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 교반기를 멈추어 슬러리를 침전시키고 상층의 미반응 용액을 여과기를 통해 제거한

후 정제된 헵탄 150ml를 넣고 15분간 교반 후 같은 방법으로 용액부를 제거하여 고체입자를 세정시킨다. 온도를 낮추어 상온에서 같은 방법으로 정제 헵산을 2차례 더 사용하여 세정을 완료한 다음 상온에서 2시간동안 진공건조시킴으로써 분말상태의 연노란색 촉매를 얻었다. 얻어진 촉매의 무게는 28.6g이었으며 성분분석결과 Mg, Ti, Cl의 함량은 각각 11.1중량%, 5.1중량%, 31.5중량%였다.

#### <61> 에틸렌 공중합체의 제조방법

<62> 2.0ℓ의 스테인레스 반응기에 헵산 1.2ℓ와 트리에틸알루미늄(TEAL) 1.5mmol을 넣은 다음, 온도를 65℃로 올린 후 촉매 15mg을 넣고 수소를 500ml를 채운 뒤, 1-부텐 10g을 투입하고 곧바로 에틸렌을 공급하면서 중합을 시작하였다. 중합이 진행되는 동안 반응기의 온도를 70℃, 반응기의 압력을 6kg/cm<sup>2</sup>으로 유지하였으며 1시간 중합한 후 중합을 종료하였다. 중합체 슬러리에서 흰색 분말상의 중합체를 분리하여 60℃의 진공오븐에서 8시간 건조시켰다. 중합체의 수율은 251g이었으며, 벌크밀도와 용융흐름지수, 밀도는 각각 0.27g/cc과 2.7g/10분, 0.941g/cc이었다. 헵산 추출성분의 함량은 1.4중량%였다.

#### <63> 실시예 2

<64> 상기 실시예 1의 촉매성분의 제조방법에 있어서, 촉매의 구성성분 중 부틸클로라이드(BuCl)를 7.7ml(73.7mmol) 사용한 것 외에는 동일한 방법으로 수행하였다. 촉매조성의 분석결과는 하기 표 1에 정리하였다.

<65> 또한, 상기 촉매로 에틸렌 공중합체를 제조함에 있어서도 상기 실시예 1에서

와 동일한 방법으로 수행하였으며, 중합체의 물성결과는 하기 표 2에 요약하였다.

<66>                    실시예 3

<67>                    상기 실시예 1의 촉매성분의 제조방법에 있어서, 촉매의 구성성분 중 부틸클로라이드( $\text{BuCl}$ )를 사용하지 아니한 것 외에는 동일한 방법으로 하였다. 촉매조성의 분석결과는 표 1에 정리하였다.

<68>                    상기 촉매로 에틸렌 공중합체를 제조함에 있어서도 실시예 1에서와 동일한 방법으로 하였으며, 중합체의 물성결과는 표 2에 요약하였다.

<69>                    실시예 4

<70>                    상기 실시예 3의 촉매성분의 제조방법에 있어서, 촉매의 구성성분 중 부틸에틸마그네슘(Magala, 21중량%의 노말헵탄 용액)을 24.5ml(36.9mmol Mg)를 사용한 것 외에는 동일한 방법으로 하였다. 촉매조성의 분석결과는 표 1에 정리하였다.

<71>                    상기 촉매로 에틸렌 공중합체를 제조함에 있어서는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 하였으며, 중합체의 물성결과는 표 2에 요약하였다.

<72>                    실시예 5

<73>                    교체촉매성분(B)의 제조

<74>                    상기 실시예 1의 촉매성분 제조방법에 있어서,  $\text{BuCl}$ 을 사용하는 대신에 메틸트리클로로실란( $\text{MeSiCl}_3$ )을 사용하였다.

<75>                    즉, 내부에 여과기가 장착된 500ml 유리반응기에 교반기를 장착하고 반응기 내부를 충분히 질소로 치환한 후 잘 정제된 노말데칸 150ml와 무수염화마그네슘

( $\text{MgCl}_2$ , Toho Titanium Co.) 7g(73.7mmol)을 투입하고 상온에서 교반시키면서 34.5 ml(221mmol)의 2-에틸헥실알코올을 서서히 적하시킨다. 온도를  $130^\circ\text{C}$ 로 올려서 고체화합물이 용융되어 균일한 용액이 되도록 만든 후, 추가로 2시간동안 교반하면서 반응을 시킨 다음 온도를 20 내지  $30^\circ\text{C}$ 로 낮추고 부틸에틸마그네슘(Magala, 21중량%의 노말헵탄 용액) 49ml(73.7mmol Mg)를 30분간에 걸쳐 서서히 적하시킨 후 추가로 1시간동안 반응시켰다. 같은 온도에서 이렇게 얻어진 슬러리에 메틸트리클로로실란 8.6ml(73.7mmol)를 가하여 1시간 반응시킨 후 온도를 낮추어  $10^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 사염화티탄( $\text{TiCl}_4$ ) 24ml(221mmol)를 가하여 상온에서 30분간 교반시킨 후 1시간에 걸쳐 온도를  $80^\circ\text{C}$ 까지 올리고 벤조산에틸에스테르 1.1g(7.37mmol)을 첨가한 뒤 온도를  $90^\circ\text{C}$ 로 올려주고  $90^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 교반기를 멈추어 슬러리를 침전시키고 상층의 미반응 용액을 여과기를 통해 제거한 후 정제된 헵탄 150ml를 넣고 15분간 교반 후 같은 방법으로 용액부를 제거하여 고체 입자를 세정시킨다. 온도를 낮추어 상온에서 같은 방법으로 정제 헥산을 2차례 더 사용하여 세정을 완료한 다음 상온에서 2시간동안 진공건조시킴으로써 분말상태의 연노란색 촉매를 얻었다. 얻어진 촉매의 무게는 29.6g이었으며 성분분석결과 Mg, Ti, Si, Cl의 함량은 각각 10.6중량%, 5.2중량%, 2.4중량%, 35.7중량%였다.

<76>            에틸렌 공중합체의 제조방법

<77>            상기 실시예 1의 에틸렌 공중합체의 제조방법과 동일한 방법으로 실시하였다. 중합체의 수율은 237g이었으며, 벌크밀도와 용융흐름지수, 밀도는 각

각 0.28g/cc과 2.3g/10분, 0.939g/cc이었다. 헥산 추출성분의 함량은 1.3중량%였다.

#### <78> 실시예 6

<79> 상기 실시예 5의 촉매성분의 제조방법에 있어서, 촉매의 구성성분 중 부틸에틸마그네슘(Magala, 21중량%의 노말헵탄 용액)을 24.5ml(36.9mmol Mg)를 사용한 것 외에는 동일한 방법으로 하였다. 촉매조성의 분석결과는 표 3에 정리하였다.

<80> 상기 촉매로 에틸렌 공중합체를 제조함에 있어서도 실시예 5에서와 동일한 방법으로 하였으며, 중합체의 물성결과는 표 4에 요약하였다.

#### <81> 비교예 1

##### <82> 촉매 제조

<83> 상기의 실시예 1의 촉매성분의 제조방법에 있어서, 촉매의 구성성분중 부틸에틸마그네슘과 BuCl을 사용하지 않은 것 외에는 동일한 방법으로 하였다.

<84> 즉, 내부에 여과기가 장착된 500ml 유리반응기에 교반기를 장착하고 반응기 내부를 충분히 질소로 치환한 후 잘 정제된 노말데칸 150ml와 무수염화마그네슘( $MgCl_2$ , Toho Titanium Co.) 7g(73.7mmol)을 투입하고 상온에서 교반시키면서 34.5 ml(221mmol)의 2-에틸헥실알코올을 서서히 적하시킨다. 온도를 130℃로 올려서 고체화합물이 용융되어 균일한 용액이 되도록 만든 후 추가로 2시간동안 교반하면서 반응을 시킨 다음 온도를 10℃로 유지하면서 사염화티탄( $TiCl_4$ ) 24ml(221mmol)를 가하여 상온에서 30분간 교반시킨 후 1시간에 걸쳐 온도를 90℃로 올려주고 90℃에서

2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 교반기를 멈추어 슬러리를 침전시키고 상층의 미반응 용액을 여과기를 통해 제거한 후 정제된 헵탄 150ml를 넣고 15분간 교반 후 같은 방법으로 용액부를 제거하여 고체입자를 세정시킨다. 온도를 낮추어 상온에서 같은 방법으로 정제 헵산을 2차례 더 사용하여 세정을 완료한 다음 상온에서 2시간동안 진공건조시킴으로써 분말상태의 연노란색 촉매를 얻었다. 얻어진 촉매의 무게는 12.6g이었으며 성분분석 결과 Mg, Ti, Cl의 함량은 각각 8.9중량%, 4.6중량%, 35.9중량%였다.

<85>            중합

<86>            상기 실시예 1의 에틸렌 공중합체의 제조방법과 동일하게 실시하였다. 진공 건조시킨 후의 중합체의 수율은 150g이었으며, 벌크밀도와 용융흐름지수, 밀도는 각각 0.19g/cc과 1.3g/10분, 0.938g/cc이었으며, 중합체의 입자간 뭉침현상이 심하게 나타났다. 헵산 추출성분의 함량은 19.6중량%였다.

<87>            비교예 2

<88>            촉매 제조

<89>            내부에 여과기가 장착된 500ml 유리반응기에 교반기를 장착하고 반응기 내부를 충분히 질소로 치환한 후 잘 정제된 노말데칸 150ml와 무수염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>, Toho Titanium Co.) 7g(73.7mmol)을 투입하고 상온에서 교반시키면서 34.5ml (221mmol)의 2-에틸헥실알코올을 서서히 적하시킨다. 온도를 130℃로 올려서 고체 화합물이 용융되어 균일한 용액이 되도록 만든 후 추가로 2시간동안 교반하면서 반

응을 시킨 다음 온도를 20 내지 30℃로 낮추어 디에틸알루미늄클로라이드( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) 11.1mℓ(88.4mmol)를 30분간에 걸쳐 서서히 적하시킨 후 추가로 1시간동안 반응시켰다. 이렇게 얻어진 슬러리를 10℃로 유지하면서 사염화티탄( $\text{TiCl}_4$ ) 24mℓ(221mmol)를 가하여 상온에서 30분간 교반시킨 후 1시간에 걸쳐 온도를 90℃로 올려주고 90℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 교반기를 멈추어 슬러리를 침전시키고 상층의 미반응 용액을 여과기를 통해 제거한 후 정제된 헵탄 150mℓ를 넣고 15분간 교반 후 같은 방법으로 용액부를 제거하여 고체입자를 세정시킨다. 온도를 낮추어 상온에서 같은 방법으로 정제 헥산을 2차례 더 사용하여 세정을 완료한 다음 상온에서 2시간동안 진공건조시킴으로써 분말상태의 연노란색 촉매를 얻었다. 얻어진 촉매의 무게는 17.5g이었으며 성분분석 결과 Mg, Cl, Si, Ti의 함량은 각각 8.2중량%, 3.9중량%, 3.3중량%, 34.9중량%였다.

<90>            중합

<91>            상기 실시예 1의 에틸렌 공중합체의 제조방법과 동일하게 실시하였다. 진공 건조시킨 후의 중합체의 수율은 132g이었으며, 벌크밀도와 용융흐름지수, 밀도는 각각 0.18g/cc과 1.8g/10분, 0.941g/cc이었으며, 중합체의 입자간 뭉침현상이 심하게 나타났다. 헥산 추출성분의 함량은 22.0중량%였다.

<92>            비교예 3

<93>            촉매 제조

<94>            내부에 여과기가 장착된 500mℓ 유리반응기에 교반기를 장착하고 반응기 내부

를 충분히 질소로 치환한 후 잘 정제된 노말데칸 150ml와 무수염화마그네슘( $\text{MgCl}_2$ , Toho Titanium Co.) 7g(73.7mmol)을 투입하고 상온에서 교반시키면서 34.5ml (221mmol)의 2-에틸헥실알코올을 서서히 적하시킨다. 온도를  $130^\circ\text{C}$ 로 올려서 고체 화합물이 용융되어 균일한 용액이 되도록 만든 후 추가로 2시간동안 교반하면서 반응을 시킨 다음 온도를 20 내지  $30^\circ\text{C}$ 로 낮추어 디에틸알루미늄클로라이드( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) 11.1ml(88.4mmol)를 30분간에 걸쳐 서서히 적하시킨 후 추가로 1시간동안 반응시켰다. 이렇게 얻어진 슬러리를  $10^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 사염화티탄( $\text{TiCl}_4$ ) 24ml(221mmol)를 가하여 상온에서 30분간 교반시킨 후 1시간에 걸쳐 온도를  $80^\circ\text{C}$ 까지 올리고 벤조산에틸에스테르 1.1g(7.37mmol)을 첨가한 뒤 온도를  $90^\circ\text{C}$ 로 올려주고  $90^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 교반기를 멈추어 슬러리를 침전시키고 상층의 미반응 용액을 여과기를 통해 제거한 후 정제된 헵탄 150ml를 넣고 15분간 교반 후 같은 방법으로 용액부를 제거하여 고체입자를 세정시킨다. 온도를 낮추어 상온에서 같은 방법으로 정제 헥산을 2차례 더 사용하여 세정을 완료한 다음 별도의 플라스크에 옮겨 상온에서 2시간동안 진공건조시킴으로써 분말상태의 연노란색 촉매를 얻었다. 얻어진 촉매의 무게는 17.1g이었으며 성분분석 결과 Mg, Cl, Si, Ti의 함량은 각각 8.8중량%, 4.1중량%, 2.7중량%, 34.3중량%였다.

<95>            중합

<96>            상기 실시예 1의 에틸렌 공중합체의 제조방법과 동일하게 실시하였다. 진공 건조시킨 후의 중합체의 수율은 97g이었으며, 벌크밀도와 용융흐름지수, 밀도는 각



각 0.21g/cc과 1.2g/10분, 0.934g/cc이었다. 헥산 추출성분의 함량은 8.5중량%였다.

【표 1】

&lt;97&gt;

	반응물비 MgCl <sub>2</sub> /2-EHA/MgR <sub>2</sub> /BuCl/EB/TiCl <sub>4</sub>	축매조성, % Mg/Ti/Cl	축매수율, % (MgCl <sub>2</sub> 기준)
실시예 1	1/3/1.0/2/0.1/3	11.1/5.1/31.5	408
실시예 2	1/3/1.0/1/0.1/3	10.3/5.3/31.6	398
실시예 3	1/3/1.0/0/0.1/3	9.5/6.1/30.8	318
실시예 4	1/3/0.5/0/0.1/3	8.5/6.3/32.8	254

【표 2】

&lt;98&gt;

	중합체 수율 (g)	활성 (Kg-PE/g-cat)	밀크밀도 (g/cc)	MI (g/10분)	밀도 (g/cc)	헥산추출 성분(중량%)
실시예 1	251	16.7	0.27	2.7	0.941	1.4
실시예 2	282	18.8	0.26	2.2	0.938	1.7
실시예 3	309	20.6	0.26	1.9	0.946	2.7
실시예 4	201	13.4	0.24	3.0	0.935	3.1

【표 3】

&lt;99&gt;

	반응물비 MgCl <sub>2</sub> /2-EHA/MgR <sub>2</sub> /MeSiCl <sub>3</sub> /EB/TiCl <sub>4</sub>	축매조성, % Mg/Ti/Si/Cl	축매수율, % (MgCl <sub>2</sub> 기준)
실시예 5	1/3/1.0/1/0.1/3	10.6/5.2/2.4/35.7	422
실시예 6	1/3/0.5/1/0.1/3	8.7/5.3/2.7/38.7	256

【표 4】

&lt;100&gt;

	중합체 수율 (g)	활성 (Kg-PE/g-cat)	밀크밀도 (g/cc)	MI (g/10분)	밀도 (g/cc)	헥산추출 성분(중량%)
실시예 5	237	15.8	0.28	2.3	0.939	1.1
실시예 6	393	26.2	0.26	2.0	0.938	1.3

【표 5】

&lt;101&gt;

	반응물비 MgCl <sub>2</sub> /2-EHA/Et <sub>2</sub> AlCl/EB/TiCl <sub>4</sub>	촉매조성, % Mg/Ti/Al/Cl	촉매수율, % (MgCl <sub>2</sub> 기준)
비교예 1	1/3/0.0/0.0/3	8.9/4.6/0.0/35.9	180
비교예 2	1/3/1.2/0.0/3	8.2/3.9/3.3/34.9	250
비교예 3	1/3/1.2/0.1/3	8.8/4.1/2.7/34.3	244

【표 6】

&lt;102&gt;

	중합체 수율 (g)	환성 (Kg-PE/g-cat)	벌크밀도 (g/cc)	MI (g/10분)	밀도 (g/cc)	헥산추출 성분(중량%)
비교예 1	150	10.0	0.19	1.3	0.938	19.6
비교예 2	132	8.8	0.18	1.8	0.941	22.0
비교예 3	97	6.5	0.21	1.2	0.934	8.5

&lt;103&gt;

상기 표 1~6에 나타낸 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매를 슬러리 중합에 적용하여 에틸렌의 단독중합 또는 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합에 적용시킬 경우 밀도범위가 0.945g/cc 이상의 고밀도 폴리에틸렌 또는 밀도범위가 0.930~0.945g/cc인 중밀도 폴리에틸렌을 고수율로 용이하게 제조할 수 있다.

&lt;104&gt;

즉, 마그네슘알코올 착체를 티타늄화합물과 반응시키기 전에 유기마그네슘 및 알킬할라이드화합물(또는 할로젠화실란화합물)과 반응처리를 미리 거치게 함으로써 물성개선을 이룰 수 있었다. 또한, 유기마그네슘 반응처리를 미리 한 것만으로도 기존 촉매 대비 헥산추출물/벌크밀도 등에서 상당한 개선이 있었다.

&lt;105&gt;

특히, 본 발명에 따른 촉매는 중밀도 폴리에틸렌을 슬러리 중합공정에서 제조하는데 있어서, 일반적인 지글러-나타 촉매를 사용하는 경우에 비하여, 촉매입자

의 형성을 고르게 하여 중합체입자의 모양이 균일함에 따라 벌크밀도가 높아질 뿐만 아니라, 용매에 의한 용출성분의 양을 현저히 감소시키고 중합체 입자들의 뭉침 현상 등을 방지할 수 있는 장점이 있다.

### 【발명의 효과】

<106>

전술한 바와 같이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매를 사용하는 경우, 지글리-나타 촉매의 불균일한 활성점 중에서 특히 공단량체가 많이 포함된 저분자량의 중합체를 생성하는 활성점의 발현을 억제시킴으로써, 폴리에틸렌 중합체를 제조하는데 있어서 슬러리 중합공정에 투입하여 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀과의 공중합시 및 중합용매에 용출되는 왁스성분의 생성이 극히 적고 뭉침 현상을 유발시키지 않으면서 중밀도 또는 고밀도 폴리에틸렌을 고수율로 보다 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 마그네슘알코올 착체를 티타늄화합물과 반응시키기 전에 유기마그네슘 및 알킬 할라이드화합물(또는 할로젠화실란화합물)과의 반응처리를 미리 거치게 함으로써 촉매입자의 형성을 고르게 제조하여 이로부터 생성되는 중합체입자의 모양도 균일하도록 조절함으로써 벌크밀도가 높은 폴리에틸렌을 제조할 수 있다.

## 【청구의 범위】

### 【청구항 1】

(a) (a1) 탄화수소 용매의 존재하에서 마그네슘할라이드를 알코올과 반응시키는 단계,

(a2) 상기 (a1) 단계에서 제조된 마그네슘화합물 용액을 디알킬마그네슘과 반응시키는 단계, 및

(a3) 상기 (a2) 단계에서 제조된 화합물을 알킬할라이드 또는 할로젠화실란과 반응시켜 마그네슘 착체를 제조하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계에서 제조된 마그네슘 착체를 티타늄화합물과 반응시켜 티타늄을 담지시키는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계에서 제조된 티타늄 담체와 전자공여체를 반응시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.

### 【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 마그네슘할라이드는 화학식  $MgX_2$  (여기서, X는 주기율표상 VII족의 할로젠 원소임)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.

**【청구항 3】**

제1항에 있어서, 상기 알코올은 화학식  $R^1OH$ (여기서,  $R^1$ 은 탄소수 1내지 10의 알킬 라디칼임)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.

**【청구항 4】**

제1항에 있어서, 상기 디알킬마그네슘은 화학식  $MgR^2R^3$  또는  $MgR^2R^3 \cdot (AIR^4)_3$ (여기서,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼임)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.

**【청구항 5】**

제1항에 있어서, 상기 알킬할라이드는 화학식  $R^5X$ (여기서,  $R^5$ 는 탄소수 1 내지 5의 알킬 라디칼이고,  $X$ 는 주기율표상 VII족의 할로젠 원소임)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.

**【청구항 6】**

제1항에 있어서, 상기 할로젠화실란은 화학식  $R^5SiX_{4-m}$ (여기서,  $R^5$ 는 탄소수 1 내지 5의 알킬 라디칼이고,  $X$ 는 주기율표상 VII족의 할로젠 원소이며,  $m$ 은 0내지 3의 정수임)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.

**【청구항 7】**

제1항에 있어서, 상기 티타늄화합물은 화학식  $TiX_4$  (여기서, X는 주기율표상 VII족의 할로젠 원소, 또는  $OC_2H_5$ ,  $OC_3H_7$  또는  $OC_4H_9$ 인 알콕시 라디칼임)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.

**【청구항 8】**

제1항에 있어서, 상기 전자공여체는 화학식  $R^6(COO)_nR^7_mR^8_{n-m}$  (여기서,  $R^6$ 은 탄소수 1 내지 18의 포화탄화수소, 불포화탄화수소, 지환족탄화수소 또는 방향족탄화수소이고,  $R^7$  및  $R^8$ 은 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 18의 알킬 라디칼이며, n 및 m(단,  $m \leq n$ )은 각각 서로 같거나 다르게 1 내지 2의 정수임)으로 표시되는 유기산 에스테르 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.

**【청구항 9】**

제1항에 있어서, 상기 (a2) 단계 및 (a3) 단계의 반응온도는 각각  $-30 \sim 100^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.

**【청구항 10】**

제1항에 있어서, 상기 마그네슘 착체 및 티타늄화합물의 몰비는  $1:0.5 \sim 10$ 이고, 상기 (b) 단계의 반응온도는  $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.

**【청구항 11】**

제1항에 있어서, 상기 마그네슘 착체 및 전자공여체의 몰비는 1:0.01~0.5인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합용 촉매의 제조방법.